PRACE

MATEMATYCZNO-FIZYCZNE.

WYDAWANE

PRZEZ

S. DICKSTEINA, WŁ. GOSIEWSKIEGO,
EDW. i WŁ. NATANSONÓW, A. WITKOWSKIEGO,
i K. ŻORAWSKIEGO.

TOM X.

WARSZAWA.
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI GEBETHNERA I WOLFFA.
Druk Józefa Sikorskiego, Warecka 14

1899 — 1900.

O PRZEWODNICTWIE CIEPLNEM GAZÓW.

WEDŁUG DOTYCHCZASOWYCH TEORYJ I DOŚWIADCZEŃ

PODAŁ

M. SMOLUCHOWSKI.

Zbadanie zjawisk, występujących przy przewodzeniu ciepła przez gazy jakkolwiek nie przedstawiają one szczególnego interesu pod względem praktycznym, ma wszakże wielkie znaczenie dla fizyki teoretycznej, ponieważ dostarcza materyałów bardzo ważnych do dalszego wykończenia teoryi atomistycznej gazów, oraz sprawdzania jej zasad podstawowych.

Szczególniej doniosłości w tej mierze są także zjawiska, zachodzące w warstwach gazu, przylegających do powierzchni ciał stałych; dopiero w ostatnim czasie zwróciły one na siebie uwagę i zostały bliżej zbadane, chociaż po części już ze znacznie dawniejszych spostrzeżeń można poznać ich prawa, jak to pokaże się w § 5-tym.

Streszczenie ogólne poszukiwań dotychczasowych nad przewodnictwem cieplnem gazów może też być przydatnem ze względu na postępy, dokonane w ostatnich czasach w kierunku doświadczalnym. Ze sprawozdania tego okaże się, co w obec zawiłych kwestyj doświadczalnych i teoretycznych można uważać za rezultat pewny, oraz w jakim kierunku dalsze prace prowadzone być muszą.

§ 1.

Obliczenie według teoryi kul sprężystych.

Maxwell [1]) pierwszy wskazał, w jaki sposób wytłomaczyć można przewodzenie ciepła przez gazy i za pomocą rozumowań teoretycznych obliczył wartość przybliżoną spółczynnika przewodnictwa dla powietrza.

---

[1]) Maxwell. Phil. Mag. IV (20) s. 31 (1860).

Teorya tu znacznie wyprzedziła praktykę; przedtem bardzo było rozpowszechnionem mniemanie, że ciepło w ogóle przenosi się przez gazy tylko za pomocą prądów konwekcyjnych i za pomocą promieniowania; dopiero w dwanaście lat później Stefanowi [2]) udało się wyznaczyć metodą doświadczalną wielkość tego spółczynnika.

Zgodność przynajmniej przybliżoną tych dwóch rezultatów [3]) uważano słusznie za tryumf cynetycznej teoryi gazów.

Maxwell wychodzi z tego zapatrywania, że przewodzenie ciepła przez gaz polega na dyfuzyi energii, t. j. na przechodzeniu cząsteczek, posiadających większą energię kinetyczną (cieplejszych) pomiędzy cząsteczki, obdarzone mniejszą energią (zimniejsze), i odwrotnie, podobnie jak dyfuzya zwykła jest przenikaniem mas chemicznych, a tarcie wewnętrzne dyfuzyą pędu (ilości ruchu),

Pierwsze obliczenie, ogłoszone w r. 1860, Maxwell oparł na teoryi Clausiusa, według której cząsteczki uważane są za kule sprężyste, działające na siebie wzajemnie tylko podczas zetknięcia. Gdy wszakże Clausius [4]) wykazał niektóre niedokładności tego obliczenia, Maxwell zmienił zupełnie pierwotny rachunek [5]), oparłszy go tym razem (1868) na założeniu, że cząsteczki są punktami materyalnemi, odpychającemi się wzajemnie z siłą odwrotnie proporcyonalną do piątej potęgi odległości; w przypadku tym rachunki zupełnie ściśle przeprowadzić się dają.

Starano się różnemi sposobami poprawić pierwotne obliczenie Maxwella, gdyż wspomniona wyżej teorya Clausiusa jest prostszą i wydaje się łatwiej zrozumiałą. Zachowano wszakże przy tem główne jego założenia, t. j.:

1) że ruch cząsteczek pozostaje całkiem symetryczny w każdym kierunku przestrzeni;

2) że przy zetknięciu się dwóch cząsteczek przybierają one energię średnią (t. j. temperaturę) otoczenia miejsca zetknięcia.

Jako przykład najprostszy takiego rachunku służyć może sposób, podany przez Boltzmanna [6]):

Przedstawmy sobie pewną masę gazu, której cząsteczki obdarzone są pewną ilością G jednostek jakiejbądź jakości (elektryczności, pędu, ciepła

---

[2]) Stefan. Wien. Ber. 65 s. 45 (1872), 72, s. 69 (1875).

[3]) W pierwszem swem obliczeniu Maxwell popełnił błąd, ponieważ nie uwzględnił, do jakich jedności czasu i t. d. odnosiły się liczby, przez niego używane; Clausius (Pogg. Ann. 115, s. 1 (1862), Gasth. s. 154) pomyłkę tę poprawił

[4]) Clausius, l. c.

[5]) Maxwell. Phil. Trans. 157, str. 49 (1867); Phil. Mag. (IV) 35. str. 214 (1868); Phil. Trans. 170, s. 231 (1879).

[6]) Boltzmann. Kin. Gasth., str. 74.

i t. p.), która to ilość G ma być, przynajmniej w przybliżeniu, funkcyą odległości x od poziomu YZ, jak np. przy przewodzeniu ciepła między dwiema płytami prostopadłemi do osi X.

Jeżeli w jedności objętości znajduje się N cząsteczek poruszających się z prędkością c, to przez element płaszczyzny AB, prostopadłej do osi X, będzie przechodziła, podczas jednej sekundy, ilość $dN = \frac{1}{2} Nc \sin\vartheta \cos\vartheta d\vartheta$ takich cząsteczek ze strony prawej na lewą, których droga tworzy kąt ϑ z osią X. Cząsteczka, która przebiegła drogę λ od czasu ostatniego zetknięcia się z inną cząsteczką, przewodzi ze sobą ilość $G(x) + \lambda \cos\vartheta \frac{\partial G}{\partial x}$, a zatem wszystkie razem będą przewodziły ilość $dNG(x) = \cos\vartheta \frac{\partial G}{\partial x} \Sigma\lambda$ przez płaszczyznę AB z prawej strony na lewą: w odwrotnym kierunku będzie przechodziła ilość $dNG(x) - \cos\vartheta \frac{\partial G}{\partial x} \Sigma\lambda$, tak że pozostaje ilość $2\cos\vartheta \frac{\partial G}{\partial x} \Sigma\lambda$, przewodzona z prawej na lewą stronę pod kątem ϑ; zamiast $\Sigma\lambda$ można podstawić λdN, gdzie λ oznacza średnią drogę swobodną. Całkując powyższe wyrażenie względem ϑ od 0 do $\frac{\pi}{2}$, otrzymujemy

$$\frac{c\lambda N}{3} \frac{\partial G}{\partial x} \tag{1}$$

jako ilość jakości G, przewodzonej z prawej strony na lewą. Uwzględniając, że prędkości c są rozdzielone według prawa Maxwella otrzymalibyśmy zamiast spółczynnika $\frac{1}{3}$ w ostatnim wzorze liczbę 0·350271.

Jeżeli chcemy zastosować ten rachunek do tarcia wewnętrznego, np. jeżeli jedna z płyt porusza się w kierunku Y, potrzeba tylko postawić średnią ilość ruchu mv zamiast G i otrzymamy $\frac{c\lambda Nm}{3} \frac{\partial v}{\partial x}$ jako siłę działającą na drugą płytę w kierunku Y, z czego wypływa spółczynnik tarcia wewnętrznego $\mu = \frac{c\lambda Nm}{3} = \frac{c\lambda\varrho}{3}$.

Jeżeli zaś chodzi o przewodzenie ciepła, zastąpimy G energią lub ilością ciepła, przypadającą na jednę cząsteczkę, t. j. przez $mC\theta$, przyczem C jest ciepło właściwe przy stałej objętości. Wtedy otrzymujemy jako spółczynnik przewodnictwa cieplnego:

$$k = \frac{c\lambda NmC}{3} = \frac{c\lambda\varrho C}{3} = C\mu. \tag{2}$$

Naturalnie, te dwa zastosowania naszego rachunku nie są całkowicie prawidłowe, gdyż oczywiście rozkład prędkości c a zatem i droga swobodna λ nie są niezależne od G, jeżeli przez G rozumiemy ilość ruchu lub energię cynetyczną.

Brak ten starano się usunąć. Maxwell w pierwszym swym rachunku uwzględniając, że tam, gdzie temperatura jest wyższą, także prędkość średnia c (którą tutaj uważaliśmy jako niezależną od x) jest większa, otrzymał wzór $x = \frac{3}{2} C\mu$; Clausius [4]) jednak wykazał i Maxwell sam przyznał mu słuszność, że z rachunku takiego wynikałby ruch postępowy całej masy gazu, którą przecież przyjmowaliśmy jako nieruchomą, t. j, że rezultat byłby w sprzeczności z założeniem pierwotnem.

Clausius [7]) i Meyer [8]) zmienili więc rachunek, wyznaczając ilość cząsteczek N, uważaną jako zależną od ilości x w ten sposób, aby ruch gazu wszędzie był zerem; lecz w tym razie, jak później wykazali, między innemi Kirchhoff [9]) i Boltzmann [10]), ciśnienie gazu będzie nierówne w różnych jego warstwach, co oczywiście także jest niedorzecznością.

Clausius uprościł jeszcze nieco rachunek, przyjmując równą prędkość c dla wszystkich cząsteczek, przez co otrzymał $k = \frac{5}{4} C\mu$, Meyer atoli uwzględnił rozkład prędkości według prawa Maxwella mniemając, że tym sposobem zupełnie ściśle przeprowadzi obliczenie; jego rezultat jest $k = 1 \cdot 53\ C\mu$.

Z drugiej strony Stefan [11]) i Lang [12]) starali się uprościć te wywody, zadawalając się przybliżeniem jakościowem; tym sposobem otrzymali $k = \frac{25}{12} C\mu$, i $k = \frac{3}{2} C\mu$; trochę odmienne jeszcze były obliczenia Rühlmanna [13]) i Taita [14]).

Dzięki krytyce gruntowej Boltzmanna wiemy teraz, że wszystkie te rachunki są niedokładne; nie można nawet rozstrzygnąć, który z nich najwięcej zbliża się do rzeczywistości, gdyż założenia 1) i 2) są niestosowne;

---

7) Clausius, l. c.

8) O. E. Meyer. Gasth. str. 182, 331.

9) Kirchhoff. Vorles. Wärme (IV) str. 210.

10) Boltzmann w różnych miejscach, np. Kinet. Gasth. str. 93.

11) Stefan Wien. Ber. 47, str. 81 (1863); Pogg. Ann. 119, s. 492.

12) Lang. Wien. Ber. 64, str. 485 (1871), 65, str. 415 (1872); Pogg. Ann. 145, s. 290 (1871); 147, str. 157 (1872); Einl. in d. math. Physik str. 715.

13) Rühlmann, Mech. Wärmeth., II, str. 198.

14) Tait. Trans. Roy. Soc. Edinb 33, str. 65 (1886). Boltzmann, Wien. Ber. 96, str. 891 (1887). Porów. „Prace mat.-fiz." I, (1888).

przyjmując je za podstawę rachunku, popełnia się już błąd tego samego rzędu wielkości jak sam rezultat, skąd powstają potem owe sprzeczności. Chcąc wykonać obliczenie ściśle, trzeba uwzględnić, że rozkład prędkości cząsteczek przestaje być symetrycznym w razie przewodnictwa ciepła i t. d., więc trzeba wyrachować, jakie zmiany wypada uczynić w prawie Maxwella w tym wypadku, podobnie jak to uczynimy w dalszym ciągu dla drugiej hypotezy Maxwella. Boltzmann wykonał rachunek taki co do tarcia wewnętrznego [15]) i dyfuzyi gazów [16]), i ten sam sposób dałby się zastosować także do przewodzenia ciepła; lecz wyniki te, otrzymane w postaci szeregów nieskończonych, tak są skomplikowane, że nie możemy ich tutaj omawiać.

Należy jednak zauważyć, że te poprawki powyższego rachunku odnoszą się tylko do wartości spółczynnika n lub n' we wzorze: $k = n \mu C = n' \varrho \lambda c C$, nie tracą zaś znaczenia wnioski ogólne, które można czynić co do wpływu, 1) ciśnienia i 2) temperatury.

Droga swobodna cząsteczek λ, według Maxwella, ma wartość $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi N s^2}$, gdzie s oznacza promień cząsteczki, mamy więc $k = \frac{n' m c C}{\pi \sqrt{2} s^2}$; gdzie tylko c i C mogą być zmienne; stąd wynika, że

1) k jest niezależne od ciśnienia, jeżeli, jak przy zwykłych gazach poniżej ciśnienia jednej atmosfery, ciepło właściwe C jest od niego niezależne. Rezultat ten zresztą odnosi się do każdego gazu, niezależnie od tego, czy cząsteczki jego uważamy za kule sprężyste, czy za punkty odpychające się, jeżeli tylko te odpychania ograniczone są na bardzo małe odległości, t. j. na odległości małe w porównaniu z drogą swobodną;

2) ponieważ $\frac{mc^2}{2}$ równa się temperaturze, spółczynnik k, lub właściwie $\frac{k}{C}$, będzie proporcyonalny do pierwiastka z temperatury bezwzględnej. Twierdzenie to atoli polega wyłącznie na hypotezie kul sprężystych, t. j. na tem, że ośrodki dwóch cząsteczek przy spotkaniu się zbliżają się tylko aż do $2s$.

O prawdziwości tego twierdzenia można przekonać się przy pomocy bardzo prostego rozumowania. Porównajmy pewien układ cząsteczek przy temperaturze θ [w powyższym przykładzie] z drugim takim samym układem, ale przy temperaturze n razy wyższej. W obudwu przypadkach drogi cząsteczek są zupełnie identyczne, tylko że w ostatnim razie prędkość ich będzie $\sqrt{n}$ razy większą, przeto energia, przewodzona przez płaszczyznę AB, będzie $n^{3/2}$ razy, a różnica temperatury obu płyt n razy większą; spółczynnik więc przewodnictwa, równający się iloczynowi tych wielkości, będzie proporcyonalny do $\sqrt{n}$.

§ 2.

Obliczenie według teoryi piątych potęg.

Wolnym od wszelkich tych zarzutów, które Boltzmann uczynił powyżej przytoczonym rachunkom, jest drugi rachunek Maxwella [5]), oparty na hypotezie odwrotnych piątych potęg. Polega on na dosyć zawiłych poszukiwaniach nad zmiennością niektórych kombinacyj układów prędkości ξ, η, ζ wskutek spotkań cząsteczek. i wyróżnia się tem, że omija zupełnie obrachowanie rozkładu prędkości.

Bardziej systematyczną jest metoda trochę odmienna Boltzmanna[17]), która da się zastosować także do innych praw działania; podajemy tu skrócony i uproszczony jej wywód, ponieważ w dalszym ciągu będziemy musieli się na niego powoływać.

Wychodzimy z równania zasadniczego Boltzmanna [18]), które służy do określenia rozkładu prędkości cząsteczek gazu, podlegającego jakimbądź siłom. Wyraża ono, że w każdym momencie zmiana ilości cząsteczek. znajdujących się w obrębie pewnego elementu objętości, posiadających pewną prędkość (składowe ξ, η, ζ). następuje po części wskutek zetknięcia się z innemi cząsteczkami [całka na prawej stronie poniż. równania], poczęści z tego, że niektóre cząsteczki przybywają, a inne wychodzą z tą samą prędkością $(\xi \eta \zeta)$ po za obręb elementu; a znów inne przybierają ją w skutek działania sił zewnętrznych X, Y, Z (które w dalszym ciągu przyjmiemy jako równe zeru). W równaniu tem:

$$(3) \qquad \frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta}$$
$$= \int\int\int\int\int [f' f'_1 - f f_1] g b \, db \, d\varepsilon \, d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$$

f określa liczbę cząsteczek w jedności objętości, obdarzonych prędkością (ξ, η, ζ), f_1 to samo względem innej prędkości (ξ_1, η_1, ζ_1), a f' i f_1' wartości tych funkcyj po spotkaniu się cząsteczek, t. j. jeżeli zamiast ξ, η, ζ postawimy we funkcyi $f(\xi, \eta, \zeta)$ wartości:

---

[15]) Boltzmann, Wien. Ber. 81 str. 117 (1880), 84 str. 40, 1230 (1881).

[16]) Boltzmann, Wien. Ber. 86, s. 63 (1882), 88, s. 835 (1883).

[17]) Boltzmann, Kinet. Gasth., str. 184.

[18]) Wywód tego równania znajduje się także w Natansona Wstępie do fiz. teor. str. 422.

(4) $$\xi' = \xi + (\xi_1 - \xi)\cos^2\vartheta + \sqrt{(\eta-\eta_1)^2 + (\zeta-\zeta_1)^2}\sin\theta\cos\theta\cos\varepsilon,$$

b oznacza odległość najmniejszą, aż do której cząsteczki przybliżyły by się, zatrzymując kierunek pierwotny ruchu przed spotkaniem; g jest prędkość względna (ξ_1, η_1, ζ_1) w odniesieniu do (ξ, η, ζ), ε element kątowy w płaszczyźnie do niej prostopadłej, a θ połowa kąta, utworzonego przez kierunki prędkości względnej przed zetknięciem i po zetknięciu się. Jak długo gaz cały jest nieruchomy i ma temperaturę jednakową we wszystkich częściach, f oznaczone jest przez prawo Maxwella:

(5) $$f = A\, e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

W przypadku zaś ogólnym stałego rozkładu zmienia się wyrażenie na f, co można uwzględnić, mnożąc powyższą funkcyę jeszcze przez $[1+\alpha_1\xi+\beta_1\eta+\gamma_1\zeta+a_2\xi^2+a_{12}\xi\eta + \ldots]$; zwykle wystarcza ograniczyć się na wyrazach dochodzących do 3-ej potęgi prędkości składowych, wtedy spółczynniki pierwszych i trzecich potęg wyrażają zmianę rozkładu w skutek, przewodzenia ciepła, a drugich potęg w skutek tarcia wewnętrznego.

W naszym przypadku, w którym wszystek gaz znajduje się w spokoju, a temperatura zmienną jest tylko w kierunku osi X, wyraz ten przyjmuje postać daleko prostszą:

(6) $$f = A\, e^{-hc^2}[1 + a\,\xi + b\,\xi c^2]\text{*)},$$

gdzie c^2 wyraża w skróceniu $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$.

Że to przedstawia istotnie rozkład możliwy, t. j. stały, dowieść można, wprowadzając f tak określone w równanie Boltzmanna, przez co wartości a i b zostaną wyznaczone. Opuszczając potęgi wyższe małych wielkości a i b i uważając, że suma energii cynetycznej nie zostaje zmieniona, otrzymujemy:

$$f'f_1' - ff_1 = A^2 e^{-h(c^2+c_1^2)}[a(\xi' + \xi'_1 - \xi - \xi_1) + b(\xi'^3 + \xi_1'^3 - \xi^3 - \xi_1^3 + \xi'\eta'^2 + \ldots\ldots)]$$

a za pomocą równania (4) i podobnych równań dla η, ζ:

$$\xi' + \xi'_1 - \xi - \xi_1 = 0,$$

$$\xi'^3 + \xi_1''^3 - \xi^3 - \xi_1^3 = -\tfrac{3}{2}(\xi + \xi_1)[3(\xi_1 - \xi)^2 - g^2]\sin^2\theta\cos^2\theta,$$

$$\xi'\eta'^2 + \xi'_1\eta_1'^2 - \xi\eta^2 - \xi_1\eta_1^2 = -\tfrac{1}{2}[9(\xi\eta^2 + \xi_1\eta_1^2) - 3(\xi\eta_1^2 + \xi_1\eta^2) - (\xi + \xi_1)(6\eta\eta_1 + g^2)]\sin^2\theta\cos^2\theta,$$

*) Naturalnie b nic nie ma wspólnego z tą samą literą, używaną we wzorze (3)

i podobnie dla $\xi\zeta^2$; pozostaje zatem pod całką pewna funkcya prędkości składowych, pomnożona przez $\sin^2\theta \cos^2\theta$. Całkowanie według b i ε można wykonać niezależnie od innych zmiennych; w założeniu, że cząsteczki odpychają się ze siłą równą: $F = -\frac{B}{r^5}$, całka $\int\int \sin^2\theta \cos^2\theta \, b \, db \, d\varepsilon$ przybiera, według Maxwella, wartość $g^{-1} A_2 \sqrt{\frac{2B}{m}}$, gdzie $A_2 = 1 \cdot 3682 \ldots$ Ilość g znika zatem z wyrazu pod całką, i z tego powodu w założeniu powyższem rachunki stosunkowo tak łatwo dają się przeprowadzić. Przy całkowaniu według ξ, η, ζ, między granicami $-\infty$ i $+\infty$ znikają wszystkie wyrazy, zawierające pierwszą lub trzecią potęgę tych zmiennych, a inne można wyrachować za pomocą wzoru:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-hx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{h}}$$

i podobnych, zawierających jeszcze potęgi x^{2n}, a które najłatwiej otrzymać można przez różniczkowanie tego wzoru według h, tak że całka sprowadza się wreszcie do wzoru:

$$\int (f'f_1' - ff_1) \, b \, db \, d\varepsilon \, d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 = A^2 H \left(\frac{\pi}{h}\right)^{3/2} e^{-hc^2} \left[\frac{5}{h}\xi - 2\xi c^2\right] b;$$

w którym H oznacza iloczyn $A_2 \sqrt{\frac{2B}{m}}$.

Z drugiej strony, uwzględniając zmienność wielkości A i h według osi X i zaniedbując iloczyny małych wielkości $\frac{\partial A}{\partial x_1}, \frac{\partial h}{\partial x_1}$ a, b, otrzymujemy:

$$\xi \left(\frac{\partial A}{\partial x} - A \frac{\partial h}{\partial x} c^2\right) e^{-hc^2} = \xi \frac{\partial f}{\partial x}.$$

Oczywiście, spółczynniki prędkości ξ i kombinacyi ξc^2 pojedyńczo muszą znikać, z czego wypływają warunki:

$$\frac{\partial A}{\partial x} = 5 \, b \, H \frac{A^2}{h} \left(\frac{\pi}{h}\right)^{3/2}, \qquad \frac{\partial h}{\partial x} = 2 \, b \, H \, A \left(\frac{\pi}{h}\right)^{3/2},$$

a więc:

(7) $$\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial x} = \frac{5}{2} \frac{1}{h} \frac{\partial h}{\partial x}, \qquad b = \frac{1}{2AH} \left(\frac{h}{\pi}\right)^{3/2} \frac{\partial h}{\partial x},$$

Widzimy zatem, że pod temi warunkami, f (równ. 6) czyni zadość równaniu zasadniczemu, co cechuje rozkład stały. Możemy też wyznaczyć

spółczynniki w taki sposób, żeby i warunki nieruchomości gazu i przewodzenia energii były spełnione.

Przedewszystkiem mamy gęstość gazu:

$$\varrho = m \int f\, d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

a ciśnienie jego:

$$p = m \int \xi^2 f\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = m \int \eta^2 f d\xi d\eta d\zeta = m \int \zeta^2 f\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\,.$$

Z tych równań i z (7a) wypływa, że ciśnienie rzeczywiście jest jednakowe w całej masie gazu, a oprócz tego, że

$$\frac{1}{2h} = \frac{p}{\varrho} = R\theta \quad \left[\text{w tym wypadku } R = \frac{2}{3m}\right],$$

$$A = \frac{\varrho}{m} \left(\frac{\varrho}{2\pi p}\right)^{3/2}.$$

Nieruchomość gazu wymaga, iżby prędkość ruchu molarnego w kierunku X, t. j. $u = \frac{m}{\varrho} \int \xi f d\xi d\eta d\zeta$, jakoteż podobne wyrazy dla Y i Z równały się zeru.

Przez to spółczynnik a, dotąd nieoznaczony, określa się jako:

$$a = -\frac{5b}{2h}.$$

Wreszcie prąd energii, przeprowadzony w kierunku osi X, równy wyrazowi

(8) $$\frac{m}{2} \int \xi c^2 f d\xi d\eta d\zeta = \frac{5}{8} \frac{mAb}{h^3} \left(\frac{\pi}{h}\right)^{3/2}$$

przedstawia ciepło, wypływające w tym kierunku $= k \frac{\partial\theta}{\partial x}$, więc spółczynnik przewodnictwa cieplnego będzie:

(9) $$k = \frac{5}{4} \frac{R^2 m}{H} \theta.$$

Za pomocą podobnego rachunku otrzymuje się spółczynnik tarcia wewnętrznego $\mu = \frac{m R \theta}{3H}$, więc mamy wreszcie:

(10) $$k = \frac{15}{4} R\mu = \frac{5}{2} C\mu,$$

ponieważ ciepło właściwe gazu jednoatomowego jest $\frac{3}{2} R$. Takież samo wyrażenie $k = \frac{5}{2} C\mu$ otrzymalibyśmy dla gazu wieloatomowego przy założeniu, że energia wewnętrzna cząsteczek rozchodzi się z tą samą prędkością, jak energia ich ruchu postępowego [19]).

W ten sam sposób można przeprowadzić rachunki w przypadku sił nie odpychających, lecz przyciągających proporcyonalnie do $\frac{1}{\mu^5}$, jak tego dowiódł Czermak [20]); różnica okazuje się tylko we wartości $g \int \sin^2\theta \cos^2\theta \, bd\, d\varepsilon$, która w tym razie będzie $H = 1 \cdot 7103 \sqrt{\frac{2B}{m}}$.

Dla innych praw działania nie zdołano jeszcze przeprowadzić rachunku ścisłego (oprócz Boltzmana l. c.).

Z wzoru (9) wynika, że spółczynnik k będzie niezależny od ciśnienia, co zgadza się z tem, co powiedzieliśmy o wzorze (2); zachodzi wszakże różnica o tyle, że według powyższej teoryi spółczynnik ten miał być proporcyonalny nie do pierwiastka z temperatury, lecz do samej temperatury bezwzględnej.

Zobaczymy w paragrafie czwartym, o ile badania doświadczalne przemawiają za jedną lub drugą z tych teoryj.

Należy wspomnieć tu jeszcze o ważnych badaniach teoretycznych Natansona [21]), w których przewodnictwo ciepła uważanem jest jako wypadek szczególny rozpraszania energii, i w których oblicza się funkcya rozpraszająca lub „dysypacyjna"; niestety nie możemy tu wszakże zająć się szczegółowem roztrząsaniem tych badań, ponieważ nie są one w związku bezpośrednim z przedmiotem pracy niniejszej.

---

§ 3.

Doświadczenia nad przewodnictwem i jego zależnością od temperatury.

Trudności przy badaniu doświadczalnem przewodnictwa cieplnego gazów pochodzą szczególnie z dwóch przyczyn: 1) że ciała stałe, których uży-

---

[19]) Maxwell wskutek małego przeoczenia w rozprawie z roku 1867 otrzymał $k = \frac{5}{3} C\mu$. Boltzmann Wien. Ber. 66, s. 332 (1872) pierwszy spostrzegł ten błąd, później także Poincaré, Compt. rendus 116, s. 1020 (1893).

[20]) Czermak, Wien. Ber. 89, s. 723 (1883).

[21]) Natanson. Rozpr. Ak. Krak. XXVII, XXIX; Zsch. phys. Chem. 16, s. 289 (1895), 21, s. 193 1896) etc.

wamy do konstrukcyi aparatów, są daleko lepszemi przewodnikami, niż same gazy, więc „izolacya“ ciepła jest bardzo trudna; 2) że przewodzenie ciepła przez gazy bywa zwykle połączone z prądami konwekcyjnemi i z promieniowaniem bezpośredniem.

Prawie wszyscy badacze posługiwali się metodą termometryczną, która ma tę niedogodność, że wymaga dokładnej znajomości ciepła właściwego substancyi termometru.

Napełnione gazem naczynie N (fig. 1), w którem przymocowano ciało kształtu o ile możności geometrycznie prostego, służące zarazem jako termometr T, zanurza się wprzód w wodzie ciepłej aż do ogrzania, potem w roztworze lodu, i przytem mierzy się szybkość stygnięcia ciała termometrycznego *). Ze znanej jego masy i ciepła właściwego oraz ze znanych rozmiarów naczynia otrzymuje się k.

Łatwo dowieść można teoretycznie i doświadczalnie, że wpływ prądów, unoszących ciepło, znika bardzo szybko przy rozrzedzaniu gazu; zresztą jest on w ogóle bardzo nieznaczny, jeżeli warstwa gazu przewodzącego nie jest grubszą niż 2—3 mm.

I wpływ promieniowania stosunkowo będzie mniejszy, jeżeli warstwa gazu jest cieńsza, gdyż zależy ono tylko od kształtu i wielkości ciała ogrzanego, nie zaś od rozmiarów naczynia, podczas gdy ilość ciepła przewodzonego jest do nich w stosunku odwrotnym. Wpływ ten można jeszcze zmniejszyć, używając przyborów metalowych zamiast szklanych, gdyż powierzchnia szkła promieniuje prawie tak samo jak ciało czarne, metalowa zaś nie wydaje ani dziesiątej części tego ciepła. Nie należy przecież zupełnie tego wpływu pomijać, jak to uczynił Stefan [22]), przy wykonywaniu pierwszych oznaczeń przewodnictwa k dla różnych gazów, za pomocą przyboru podobnego do tych, których później używał Winkelmann.

Można wszakże wpływ ten wyłączyć zupełnie, albo za pomocą dwóch doświadczeń porównawczych, przy których użyto tego samego termometru, ale w naczyniach różnych rozmiarów, albo wypompowując gaz zupełnie. Przez to oczywiście i przewodnictwo gazu usuwa się i poznaje się sam wpływ promieniowania.

Pierwszą metodą posługiwał się Winkelmann [23]), używając przyborów metalowych kształtu walcowego (fig. 1), którym oczywiście łatwiej można nadać postać foremną, niż przyborom szklanym.

---

*) Zdaje się, że nie stosowano nigdy postępowania odwrotnego, któreby mogło przedstawiać niejakie korzyści.

[22]) l. c. [2]).

[23]) Winkelmann. Pogg. Ann. 156, s 497 (1876).

Pierwsze jego [23]) obliczenia (np. dla powietrza $k = 0{\cdot}000052$ przy temperaturze 0^{0}) z kilku przyczyn były niedokładne (niewystarczające uwzględnienie prądów, niedokładne obliczenie wartości kalorycznej termometru etc.)

Powtórzywszy później [24]) badanie w ten sam sposób, ale o wiele staranniej, Winkelmann otrzymał $k = 0{\cdot}0000555$. Później Kutta [25]), dokonawszy ściślejszego obliczenia prądu ciepła, przepływającego między dwoma walcami o skończonej długości, otrzymał wynik dokładniejszy $k = 0{\cdot}00005715$.

Tymczasem Winkelmann [26]) ponieważ Grätz [27]) zarzucał mu niedokładność owego rachunku, sam jeszcze raz powtórzył te doświadczenia w trochę odmiennej formie, używając tym razem przyboru postaci kulistej. Wpływ promieniowania wykluczono za pomocą wartości przewodnictwa względnego wodoru lub CO_2 a powietrza, które, jako niezależne od po-

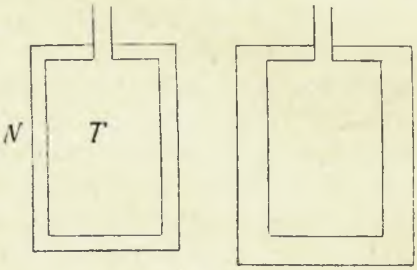


fig. 1.

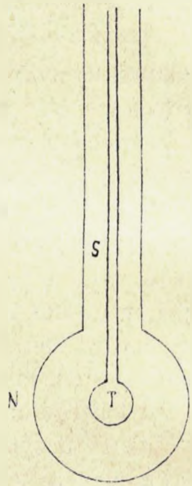


fig. 2.

wyższego pytania, można było wziąć z owych spostrzeżeń nad przyborami walcowemi; znaleziono $k = 0.00005684$.

Wreszcie Müller [28]), stosując jako ciało termometryczne kulę aluminiową, osadzoną na trzonku szklanym, i dającą się umieścić w dwóch naczyniach podobnego kształtu (w mniejszem koncentrycznie, a we większem ekscentrycznie), znalazł $k = 0{\cdot}00005766$ [dla $\theta = 12^{0}$].

---

[24]) Winkelmann. Wied. Ann. 44, s. 177 (1891).

[25]) Kutta. Wied. Ann. 54, s. 104. (1895).

[26]) Winkelmann. Wied. Ann. 48, s. 190 (1893).

[27]) Grätz. Wied. Ann. 45, s. 298 (1892); Winkelmann, Wied. Ann. 46, s. 323 (1892).

[28]) Müller. Wied. Ann. 60, s. 82 (1896).

Kundt i Warburg[29]), jakoteż i Grätz[30]), którzy posługiwali się metodą drugą, używali aparatów szklanych, mających postać, wskazaną na fig. 2. Otrzymali oni wartość przewodnictwa cieplnego dla powietrza znacznie mniejszą, niż Stefan i Winkelmann metodą pierwszą, t. j. 0·0000492 resp. 0·0000484.

Powstała stąd kwestya, czy ta różnica polega na błędzie jednej z metod używanych, czy tylko na błędach przypadkowych, dopiero w ostatnich latach badaniem Müllera zupełnie rozstrzygniętą została.

Po pierwsze, przyjmowali oni w obliczeniu wartość 0·177 według Dulong-Petita jako ciepło właściwe szkła, podczas gdy dla szkła niemieckiego jest ono koło 0·201. Powtóre zdaje się, że używając pompy Geisslera nie zdołali stworzyć próżni wystarczającej, tak że ilość ciepła, którą przypisywali samemu promieniowaniu, była za wielką w skutek przewodzenia pozostałych resztek gazu.

Jako dowód, że termometr ostygał tylko w skutek promieniowania, uważali oni to, że szybkość ostygania jego była prawie niezależną od wielkości naczynia zewnętrznego i od jakości zawartego w nim gazu. Tymczasem i w gazach nadzwyczaj rozrzedzonych podobne muszą zachodzić zjawiska, tak że dowód ów nie jest wystarczającym, jak to wykażemy w paragrafie piątym.

Istotnie Müller dowiódł, że nawet i w próżni, wytworzonej tym sposobem zapomocą pompy Geisslera musi zachodzić znaczne jeszcze przewodzenie ciepła, gdyż używając potem pompy daleko lepszej konstrukcyi Sprengela, spostrzegł jeszcze znaczne zmniejszenie szybkości ostygania:

Czas ostygnięcia z 45^0 do 8^0 w wodorze przy ciśnieniu atmosf. : 465 sek.
" " " " " w próżni Geisslera : 1052 "
" " " " " " Sprengela : 1158 "

Ze swoich doświadczeń, polepszonych pod temi dwoma względami, Müller otrzymał $k = 0 \cdot 0000557$, zupełnie zgodnie z liczbami, podanemi przez Winkelmanna.

Zawsze jednak pewien zarzut trzeba uczynić także i tym badaniom ze względu na wpływ trzonka S, na którym jest osadzona gałka termometru. Oczywiście gałka termometrowa powolniej będzie ostygała niż trzonek, więc ciepło z niej będzie uchodziło nie tylko przez promieniowanie (s) i przez przewodzenie bezpośrednie ze strony gazu (kl), ale także przez przewodzenie za pomocą trzonka do naczynia zewnętrznego (g) i także do gazu otaczającego, jeżeli spad ciepła nie jest ten sam, jak w gazie (g').

---

[29]) Kundt und Warburg Pogg. Ann. 156, s. 177 (1875); patrz Winkelmann, Pogg. Ann 157, s. 550 (1876).

[30]) Grätz. Wied Ann. 14, s. 232 (1881).

Cała utrata ciepła $-cm\frac{\partial \theta}{\partial t}$, gdzie c oznacza ciepło właściwe, m masę gałki termometru, równa się więc ilości ciepła : $(kl + s + g + g')\,\theta$.

Przez całkowanie otrzymuje się

$$\frac{\log \theta_1 - \log \theta_2}{t_2 - t_1} = \frac{kl + s + g + g'}{cm},$$

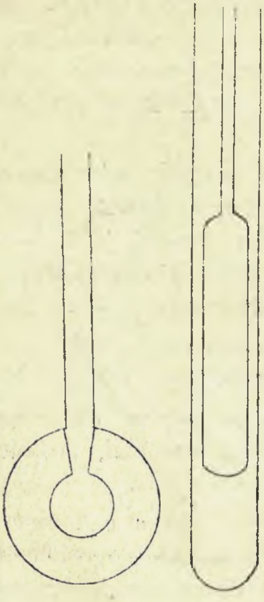
co dla skrócenia nazwiemy v.

W próżni zupełnej będziemy mieli

$$v_s = \frac{s + g}{cm},$$

więc

$$[v - v_s]\,cm = kl + g'.$$



(A) (B)

fig. 3

Wielkość l można obliczyć z kształtu i rozmiarów naczynia, wynosi ona np. dla termometru i naczynia kształtu kulistego: $l = \frac{2\pi\, u_1\, u_2}{u_2 - u_1}$, możnaby zatem znaleść k, jeżeli się zna g', ilość ciepła przewodzonego przez trzonek do gazu. Ta jednak w powyższych obliczeniach została zaniedbaną, co mogłoby spowodować jeszcze pewien błąd, który dałby się ominąć przy użyciu aparatów, urządzonych na kształt fig. 3a.

W tym razie oczywiście g' będzie zerem, gdyż po krótkim upływie czasu nie będzie różnicy temperatury między trzonkiem a gazem.

Inny sposób zmniejszenia wielkości tego błędu polega na powiększeniu ilości ciepła przewodzonego kl, przez użycie np. termometrów i naczyń walcowatych z wązką przestrzenią, jak na fig. 3b. Ale w takim razie trzeba będzie uwzględnić małą różnicę temperatury pomiędzy wewnętrzną a zewnętrzną powierzchnią naczynia. Zupełnie usuwa się ten błąd w doświadczeniach na sposób Winkelmanna (fig. 1), w których g' zawsze jest zerem.

Oprócz tych metod termometrycznych mamy jeszcze inny sposób mierzenia przewodnictwa, polegający na tem, że drut, umocowany w kierunku osi rury szklanej zanurzonej w lodzie, zostaje ogrzany przez prąd elek-

tryczny. Gdy ustali się rozkład temperatury, wtedy ciepło utworzone w druciku, które można obliczyć z jego oporu i ze siły prądu, będzie równe ciepłu, przewodzonemu przez gaz do ścian rury. Znając temperaturę drutu, którą znajdujemy ze zmiany oporu jego, można obliczyć k, poznawszy wprzód z doświadczeń podobnych w próżni wpływ samego promieniowania.

Bardzo wiele istnieje prac tego rodzaju [31], lecz oprócz pracy Schleiermachera nie wiele z nich da się zużytkować dla naszego przedmiotu, gdyż zwykle podejmowano je w innym celu. Z pracy Schleiermachera wypływałoby $k=0{\cdot}0000562$ dla powietrza (przy temperaturze 0^0), co się zgadza jak najlepiej z liczbami Winkelmanna i Müllera.

Zbadanie zależności przewodnictwa od temperatury jest jeszcze znacznie trudniejsze, niż oznaczenie samego spółczynnika, i dokładność rezultatów, otrzymanych dotychczas, zdaje się być bardzo niewystarczająca.

Grätz [32]) starał się wykryć zależność tę za pomocą powyżej opisanego przyboru szklanego, obserwując szybkość ostygania termometru, podczas gdy naczynie zanurzonem było w lodzie lub w gotującej wodzie się. Podał on dla powietrza liczbę $\beta=0{\cdot}0018$ we wzorze $k=k_0[1+\beta\vartheta]$, lecz nie można przypisać żadnej wagi temu rezultatowi, gdyż Winkelmann [33]) wykazał szczegółową krytyką, że spostrzeżenia Grätza tak dalece nie wystarczają do obliczenia tego β, iż możnaby równie dobrze dziesiątą część tej ilości z nich wyczytać, zwłaszcza że dwa używane przybory dawały rezultaty bardzo odmienne.

Przyborow metalowych Winkelmanna nie można było użyć w wyższej temperaturze, więc musiał on użyć w tym celu aparatów szklanych [34]). Różniły one się od aparatów fig. 2 tem, że kula termometrowa była znacznie większa; więc warstwa gazu była stosunkowo cienka, a trzonek krótki.

Prawda, że g' tym sposobem bardzo było zmniejszone, ale g musiało być bardzo wielkie (około $\frac{1}{7}$ całej ilości ciepła), co może spowodować znaczny błąd, jeżeli przewodnictwo szkła i rtęci zmienia się z temperaturą.

I sposób obrachowania był odmienny: wpływ promieniowania został wykluczony za pomocą doświadczeń porównawczych nad powietrzem i wodorem, przy przyjęciu, że zależność przewodnictwa od temperatury w tych dwóch gazach jest taka sama. Oznaczając tedy litery we wzorze, odnoszące się do powietrza, wodoru, temperatury 0^0 i 100^0 odpowiedniemi znakami, mamy cztery równania:

[31]) Schleiermacher. Wied. Ann 34, s 623 (1888). Bottomley, Rep. Brit. Ass. 1884. s. 623. Rivière, Ann. de l'Écol. norm. 133, I s. 281 (1884), Journal de Phys. (2). III s. 473. Kohlrausch, Wied. Ann. 33, s. 50 (1888). Ayrton and Kilgour, Phil. Trans. 183, s 371 (1892)

[32]) Grätz l. c. [30]).

[33]) Winkelmann Wied. Ann. 14, s 534 (1881), Grätz, tamże s. 51.

[34]) Winkelmann, Pogg. Ann. 157, s. 497; 159, s. 177 (1876).

$$v_{0p} \cdot c_0 m = k_{0p} l + s_0 + g_0 + g'_{0p}, \qquad v_{0w} c_0 m = k_{0w} l + s_0 + g_0 + g'_{0w}$$

$$v_{100p} c_{100} m = k_{100p} l + s_{100} + g_{100} + g'_{100p}, \quad v_{100w} c_{100} m = k_{100w} l + s_{100} + g_{100} + g'_{100w}$$

Stąd, opuszczając g':

$$(11) \qquad \frac{c_{100}(v_{100w} - v_{100p})}{c_0(v_{0w} - v_{0p})} = \frac{k_{100w} - k_{100p}}{k_{0w} - k_{0p}} = \frac{k_{100}}{k_0}.$$

Otrzymał on tym sposobem dla powietrza i wodoru $\beta = 0 \cdot 00277$, dla innych gazów spółczynniki jeszcze znacznie większe [np. CO_2 : $0 \cdot 00497$, C_2H_4 : $0 \cdot 00515$ etc.].

Oczywiscie wielka niedogodność tej metody wynika stąd, że hypoteza równości spółczynników β dla powietrza i wodoru nie jest stwierdzona. Sam Winkelmann zauważył, że jeżeli to założenie nie jest prawdziwem, to powyższy rachunek nie da spółczynnika β wielkości średniej, ale prawdziwa wartość jego będzie dla powietrza i dla wodoru albo większa albo mniejsza.

Z tego powodu Winkelmann próbował także innego sposobu obrachowania [35]), porównywając spostrzeżenia nad dwoma przyborami różnych rozmiarów. Lecz próba taka jest zupełnie niedokładna, jak tego dowiódł Eichhorn [36]) tak, że wyniki tym sposobem znalezione $\beta = 0 \cdot 00269$ dla powietrza, $0 \cdot 00288$ dla wodoru, poważnego znaczenia nie mają.

Później Winkelmann [37]) powtórzył te badania, używając przyborów tej samej postaci i także postaci, jak na fig. 2, używanej przez Grätza, i otrzymał z pierwszych za pomocą (11): $\beta = 0 \cdot 00208$, z drugich $\beta = 0 \cdot 00142$. Różnicę tę wyjaśnia opuszczeniem w obliczaniach wielkości g', które w przyborach Grätza wywierać może wpływ znacznie większy; liczbę $0 \cdot 00208$ uważa za prawdziwą i mniema, że rezultat dawniejszy, spowodowało błędne oznaczenie temperatury wody gorącej. Podobnej wielkości jest $\beta = 0 \cdot 002045$, otrzymane przez Eichhorna [38]), według tej samej metody.

Aby się uwolnić od wyżej wymienionej hypotezy, Winkelmann [39]) wykonał jeszcze jeden szereg doświadczeń, używając dwóch termometrów, połączonych ze szerszem lub węższem naczyniem.

---

[35]) Winkelmann. Wied. Ann. 1, s. 63 (1877).

[36]) Eichhorn. Wied. Ann. 40, s. 697 (1890) wykazuje mylność przeciwnego mniemania Wüllnera (Lehrb, III, s. 347)

[37]) Winkelmann. Wied. Ann. 19, s. 649 (1883).

[38]) Eichhorn, l. c. [36]).

[39]) Winkelmann. Wied. Ann. 44, s. 177, 429 (1891).

Wtedy w zupełnie ten sam sposób, jak otrzymaliśmy równanie (11), znajdziemy:

$$\frac{k_{100}}{k_0} = \frac{c_{100}\,(v_{100,1} - v_{100,2})}{c_0\,(v_{0,1} - v_{0,2})},$$

Otrzymuje się tym sposobem wartość β dla wodoru mniejszą nieco niż dla powietrza, lecz wartości tego spółczynnika, znalezione za pomocą dwóch przyborów źle się zgadzają; jeden daje zawsze wartości o 14—20% mniejsze niż drugi; Winkelmann sam przyznaje, że to nie może pochodzić od błędów przypadkowych, ale wyjaśnić tego nie umie.

W obec tego wartościom średnim $\beta = 0{\cdot}00190$ dla powietrza, $\beta = 0{\cdot}00175$ dla wodoru, $\beta = 0{\cdot}00401$ dla CO_2 wielkiej wagi przypisać nie można, gdyż powstaje obawa, czy w tych obliczeniach nie kryją się jeszcze jakieś błędy systematyczne. Różnica między wartościami temi a dawniejszemi jest większa, niż się wydaje według cyfr, gdyż przypuszczając, że znaleziony tu stosunek wielkości β dla powietrza a wodoru jest prawdziwy, trzebaby powiększyć dawniejsze liczby jeszcze blisko o 10% (dla powietrza).

Próbował jeszcze innego sposobu Winkelmann [40]), ulepszając metodę Christiansena [41]), polegającą na tem, że krążek miedziany, umocowany w środku między dwoma podobnemi krążkami, utrzymywanemi w temperaturach 0° i 100° resp., przyjmuje nie średnią temperaturę 50°, lecz trochę wyższą, a to dla tego, że przewodnictwo zwiększa się w temperaturze wyższej. Ale i tym sposobem nie osiągnięto zadawalających rezultatów. Winkelmann sądzi, że polega to w części na zachodzących między krążkami prądach konwekcyjnych, których uchylić nie mógł, gdyż nie można było wypompować przyboru.

Niepewność, którą z tych liczb należy uważać za najlepszą, powiększyła jeszcze wyżej wspomniana praca Schleiermachera. Wartości $\beta = 0{\cdot}00281$, $0{\cdot}00275$, $0{\cdot}00548$ dla powietrza, H_2 i CO_2, które on obliczył ze spostrzeżeń, wykonanych przy temperaturach 0° i 100°, zbliżają się znów wielkością do znalezionych w pierwszej pracy Winkelmanna.

Metoda ta zdaje się być jeszcze najlepszą, gdyż nie podlega błędom, pochodzącym ze zmienności ciepła właściwego., przewodnictwa szkła i t. d., ale należałoby ją jeszcze ulepszyć ze względu na pewne zjawiska, o których będzie mowa w § 5-ym.

---

§ 4.

Porównanie teoryi i doświadczeń.

Dla porównania teoryi i doświadczenia w odniesieniu do spółczynnika k, możemy uwzględnić jedynie rachunek Maxwella, dający $k = \frac{5}{2} C\mu$ (równ. (10), gdyż wszystkie inne wzory, wyprowadzone z teoryi Clausiusa, nie są, jak to wyżej wykazano (§ 1), uzasadnionemi. Wzór ten w założeniu $\mu = 0{\cdot}000170$, $C = 0{\cdot}170$ daje dla powietrza $k = 0{\cdot}0000722$, podczas gdy wartość tego spółczynnika, według najlepszych powyżej opisanych badań wynosi 0·000057 (przy temperaturze 0°).

Jeżeli nie chcemy zadowolić się zgodnością przybliżoną, musimy zbadać, z jakiej przyczyny może pochodzić różnica pomiędzy teoryą a doświadczeniem:

1) albo prawo działania między cząsteczkami jest inne niż $F = -\frac{B}{u^5}$ wtedy spółczynnik $\frac{5}{2}$ zmieni się; albo

2) założenie, że energia wewnętrzna cząsteczek przenosi się z taką samą prędkością, jak energia ruchu postępowego, nie odpowiada rzeczywistości, wtedy zamiast C trzeba postawić inną wielkość.

Co do pierwszego, to i z innych zjawisk, które zaraz poznamy, wnieść można, że hypoteza Maxwella nie jest prawdziwą; ale drugiego założenia też utrzymać nie można, jeżeli porówna się wartości względne (do powietrza) spółczynnika k dla rożnych gazów.

Gdyby tylko spółczynnik $\frac{5}{2}$ trzeba zastąpić inną wartością, to zawsze jeszcze względne wartości musiałyby się zgadzać z rzeczywistością. Zestawienie niniejsze pokazuje, że tak jest rzeczywiście dla gazów, złożonych z dwóch atomów, lecz dla gazów wieloatomowych różnice te są za wielkie, ażeby je można wyjaśnić za pomocą błędów pomiaru (np. amoniak).

---

[40]) Winkelmann. Wied. Ann. 29, s. 107 (1886).

[41]) Christiansen. Wien, Ann. 14, s. 23 (1881); 19, s. 282 (1883). Krytyka jego doświadczeń u Winkelmanna, Wied Ann. 20, s. 355 (1883).

	μ względem pow.	C przy stałej obj.	k względne obliczone	k znalezione przez Stefana	Winkelm.	stosunek $\frac{E_i}{E_{tot}}$
powietrze	1·000	0·1695	1·000	1·000	1·000	0·393
H_2	0·498	2·427	7·13	6·72	6·33	0·393
N_2	0·976	0·1735	0·999	0·990*	—	0·393
O_2	1·116	0·1552	1·012	1·018	1·018	0·393
CO	0·969	0·1731	0·990	0·981	0·983	0·388
NO	0·978	0·1662	0·959	0·950*	0·886	0·409
CO_2	0·817	0·1472	0·709	0·642	0·609	0·553
N_2O	0·823	0·1513	0·734	0·665	0·691	0·534
CH_4	0·625	0·4500	1·659	1·372	1·246	0·524
NH_3	0·569	0·3865	1·297	0·916*	0·915	0·556
C_2H_4	0·562	0·2685	0·890	0·752	0·796	0·621

Wartości μ są obliczone z rezultatów Grahama, Obermayera i Puluja, [Landolt—B]; wartości C ze spostrzeżeń Wiedemanna i Regnaulta, za pomocą wartości $\varkappa$ znalezionych przez Wüllnera i Müllera; liczby podane przez Winkelmanna odnoszą się do jego pierwszej pracy; liczby oznaczone gwiazdką pochodzą z pracy Plancka [42]). Z późniejszych spostrzeżeń mamy tylko jeszcze liczby Schleiermachera $k = 7·30$, 0·582 dla wodoru i bezwodnika węglanego i Winkelmanna (1891): $k = 6·90$. 0·589.

Że dla gazów wieloatomowych wartości na k znalezione zawsze mniejsze są od obliczonych, możnaby wyjaśnić tem, że tylko część energii wewnętrznej cząsteczek bierze udział w przewodzeniu ciepła.

Stefan [43]) i Boltzmann [44]) pierwsi zwrócili uwagę na tę okoliczność, a ostatni zauważył, że stosunek znalezionych wartości równa się w przybliżeniu stosunkowi wartości, obrachowanych według wzoru:

$$(12) \qquad k = \frac{5}{2} \mu C \left[\frac{3}{13} E_{tot} + \frac{10}{13} E_p \right] = \frac{5}{2} \mu C \left[E_p + \frac{3}{13} E_i \right],$$

[42]) Planck. Wien. Ber. 72, s. 269 (1875); według metody Stefana.

[43]) Stefan. Wien. Ber. 72, s. 74 (1875).

[44]) Boltzmann. Wien. Ber 72. s. 458 (1875), Pogg. Ann. 157, s. 457 (1876).

gdzie E_{tot} określa całą energję: $E_{tot} = E_p + E_i$		cząsteczek gazu
" E_p " " " ruchu postępowego		
" E_i " " " " wewnętrznego		

Stosunek $\frac{E_p}{E_{tot}}$ oznaczony jest przez $\frac{3}{2}(\varkappa - 1)$, gdzie $\varkappa$ jest stosunkiem ciepła właściwego przy stałem ciśnieniu do ciepła właściwego przy stałej objętości.

Wyprowadził on z tego, jako rezultat empiryczny, że tylko $\frac{3}{13}$ energii E_i przyczynia się do przewodzenia ciepła. Byłoby to rzeczą nadzwyczaj dziwną, gdyż, jak Boltzmann wykazuje, już z powodu samej dyfuzyi cząsteczek, według Maxwella, energia wewnętrzna musiałaby przechodzić w ilości większej i wynikałoby stąd w dalszym ciągu, że k byłoby zależnem od grubości warstwy gazu. Rezultat taki jest bardzo nieprawdopodobny według dotychczasowych doświadczeń; byłoby wszakże do życzenia, by wykonano w tym względzie pracę doświadczalną. Zresztą, pominąwszy niedokładność liczb empirycznych, należy zauważyć, że wynik ten jest oparty na obrachowaniu dyfuzyi zgodnie z prawem Maxwella o działaniu według piątych potęg, które to prawo, jak już mówiliśmy, nie odpowiada rzeczywistości.

O. E Meyer [45]), opierając się na teoryi Clausiusa, wyprowadza wzór podobny

$$k = \mu C \frac{1 \cdot 53\, E_p + E_i}{E_{tot}}$$

przyjmując, że energia ruchu postępowego zostaje przewodzoną według przedtem wspomnianych praw przewodzenia, energia E_i zaś tylko przez dyfuzyę analogiczną do dyfuzyi chemicznej, Naturalnie, teoretyczne to uzasadnienie nie jest zadawalającem, ponieważ opiera się na mylnych podstawach wzoru (2), a wartości obliczone także nie zbyt dobrze się zgadzają ze znalezionemi.

Możnaby zresztą owe niezgodności między teoryą a doświadczeniem wyjaśnić równie dobrze przy pomocy możliwej hypotezy, że stopień, w którym energia E_i uczestniczy w przewodnictwie, zależy od liczby atomów, a nawet od sposobu ich połączenia w cząsteczkach. Naprzykład wzór

$$k = b \mu C$$

dla gazów dwuatomowych, oraz

$$k = b\mu C \,.\, \frac{E_p + \frac{3}{4} E_i}{E_{tot}}$$

dla wieloatomowych zgadzałby się dosyć dobrze z powyższemi liczbami.

Dla rozstrzygnięcia tych pytań należałoby przedewszystkiem zbadać gazy jednoatomowe, a potem ponownie więcej gazów wieloatomowych, gdyż liczby powyższe pochodzą z pierwszych, niezbyt dokładnych doświadczeń na tem polu. Na szczęście, co do pierwszego punktu nie jesteśmy teraz ograniczeni na doświadczeniach nad parą rtęci, wymagających skomplikowanych przyrządów, gdyż poznaliśmy gazy jednoatomowe: argon, helium, krypton, dla których wszystkich stosunek ciepła właściwego przy stałem ciśnieniu do ciepła właściwego przy stałej objętości jest $\varkappa = 1^2/_3$, więc energia $E_i = 0$. Zbadanie tych gazów dawałoby poznać wartość spółczynnika n we wzorze $k = n\,C\mu$; a z tego możnaby wysnuć dalsze wnioski co do powyższego pytania o uczestniczeniu energii wewnętrznej cząsteczek w przewodzeniu ciepła.

Drugi punkt, w którym możemy przeprowadzić porównanie teoryi z doświadczeniem, jest zależność przewodnictwa od temperatury.

Według teoryi kul sprężystych miałoby być

$$k = k_0 \sqrt{\frac{\theta}{\theta_0}}\,,$$

co w przybliżeniu można także napisać w postaci

$$k = k_0\,(1 + \beta\theta\,),$$

gdzie $\beta = 0 \cdot 00183$, a według teoryi potęg piątych $k = k_0 \frac{\theta}{\theta_0}$, więc $\beta = 0\,00366$ lecz tylko w założeniu, że ciepło właściwe C jest niezależne od temperatury. Badania Regnaulta, Wüllnera, Wiedemanna wykazały, że w taki sposób zachowuje się powietrze, H_2, N_2, O_2, CO; znaczną jednak jest zmienność ciepła C w gazach CO_2, C_2H_4, NH_4 i t. d.

Podajemy tu wartości obliczone na $\frac{k_{100}}{k_0}$, przy uwzględnieniu tej zmienności spółczynnika C, według teoryi Clausiusa i Maxwella, jakoteż wartości, obliczone według wzoru (10), zapomocą wielkości $\frac{\mu_{100}}{\mu_0}$, znalezionych przez Obermayera, w zestawieniu ze spostrzeżeniami Winkelmanna i Schleiermachera dla kilku gazów [46]).

[45]) O. E. Meyer. Gasth. s. 197.

[46]) Częściowo według Wüllnera, Wied. Ann. 4. 321 (1878).

	$\frac{C_{100}}{C_0}$	$\frac{k_{100}}{k_0}$ oblicz według teoryi Clausiusa	Maxw.	$\frac{\mu_{100}}{\mu_0}$	$\frac{k_{100}}{k_0}$ oblicz według (10)	$\frac{k_{100}}{k_0}$ znalezione przez Winkel. (1876)	Winkel. (1891)	Schleierm.
powietrze	1·000	1·169	1·366	1·274	1·274	1·277	1·190	1·281
H_2	1·000	1·169	1·366	1·249	1·249	1·277	1·175	1·275
CO_2	1·124	1·314	1·536	1·348	1·511	1·530	1·401	1·549
N_2O	1·149	1·343	1·570	1·345	1·541	1·447		
C_2H_4	1·310	1·531	1·790	1:350	1·767	1·611		

Zdaje się więc, że zmienność spółczynnika k nie odpowiada ani teoryi kul sprężystych, ani prawu potęg piątych, lecz wartościom średnim między temi granicami leżącym. Nie zadziwia to tak dalece, gdyż wiemy, że i spółczynnik tarcia wewnętrznego zachowuje się w sposób podobny, jak to pokazują wartości $\frac{\mu_{100}}{\mu_0}$; ale należałoby się spodziewać przynajmniej, że spółczynniki, obliczone według wzoru (10) [za pomocą empirycznie znanej zmienności $\frac{\mu_{100}}{\mu_0}$] będą odpowiadały rzeczywistości. Porównanie kolumn V i VI zdaje się za tem przemawiać, ale rzeczywiście oznaczenie empiryczne tych wielkości tak dalece jest niepewne, że nie można jeszcze orzec pod tym względem nic stanowczego.

Wiele było kontrowersyj co do kwestyi, jak wytłumaczyć można, że k i μ okazują większą zmienność niż pierwiastek z temperatury. Z teoryi kul sprężystych, opierającej się na wzorze

$$\mu = \frac{c\lambda\varrho}{3}$$

wynikałoby, że droga średnia λ zwiększa się z podwyższeniem temperatury, co według

$$\lambda = \frac{1}{N\pi s^2\sqrt{2}}$$

możliwem jest tylko, jeżeli wielkość cząsteczek s [t. j. najmniejsza odległość, aż do której ośrodki ich mogą się zbliżyć] się zmniejsza.

Możnaby sobie wytłomaczyć to dla gazów wieloatomowych przez przyjęcie, że skupienie atomów nie jest bezwzględnie stałem; rozstępują się one cokolwiek przy uderzeniu z inną gromadą atomów i to tem więcej, im wię-

kszą jest siła uderzenia (więc temperatura wyższa). Dla gazów jedno-atomowych trzebaby jednak przypuścić, że nie są one kulami bezwzględnie odpornemi, lecz odkształcają się i to tem bardziej, im większą jest szybkość uderzających się mas.

Atoli przypuszczenie to znaczy oczywiście to samo, jak gdyby działały atomy na siebie siłami odpychającemi, odwrotnie proporcyonalnemi do jakiejś funkcyi odległości. Istotnie między hypotezą kul sprężystych a hypotezą potęg piątych niema żadnej zasadniczej różnicy; różnią się one tylko tem, że cząsteczki Clausiusa są zupełnie „twarde", a cząsteczki Maxwella „miękkie", t. j. więcej lub mniej odporne. Wprowadzając potęgi odmienne od piątej, możnaby otrzymać inne stopnie odporności (więc i inne β), jednakże rachunek staje się wtedy daleko trudniejszym.

Nadzwyczaj ważnem byłoby z tego powodu zbadanie wyżej wymienionych gazów jednoatomowych, ponieważ dla nich odpadają wszelkie komplikacye, wynikające w skutek budowy atomowej cząsteczek, które trzeba uwzględnić przy zbadanych dotąd gazach wieloatomowych.

Schleiermacher [47]) wykonał wprawdzie już taką pracę nad parą rtęci ($\beta = 0\cdot0074$ przy 200^0), a Koch [48]) podobnież nad tarciem wewnętrznem, lecz z różnych przyczyn nasuwają się znaczne wątpliwości co do pewności otrzymanych wyników. Co do cząsteczek gazów wieloatomowych należy przypuścić, uwzględniając wyżej wymienione liczby doświadczalne a także owe rozważania co do uczestniczenia energii E_i w przewodzeniu ciepła, że nie działają one wcale z tą samą siłą $\frac{1}{r^n}$ jak pojedyncze atomy *), lecz w sposób skomplikowany, zależny od liczby atomów skupionych, a może także od rodzaju ich skupienia.

Bardzo prosta teorya cynetyczna tych zjawisk staje się pozornie bardziej skomplikowaną przez takie rozważania, ważność ich wszakże polega na tem, że będzie można wnioskować z nich o siłach, działających między cząsteczkami i o budowie atomowej cząsteczek.

---

[47]) Schleiermacher. Wied. Ann. 36, s. 346 (1889)

[48]) Koch. Wied. Ann. 19, s. 587 (1883).

*) Chcąc wytłomaczyć dysocyacyę, wartościowość chemiczną, krystalizacyę etc., trzeba zmienić to przypuszczenie nawet dla pojedyńczych atomów, przyjmując, że siły te nie są symetryczne.

§ 5.

Zależność od ciśnienia gazu.

Nie wspominaliśmy dotąd o ważnej konsekwencyi teoryj kinetycznych, że spółczynnik przewodnictwa ciepła, tak samo jak i spółczynnik tarcia wewnętrznego, nie powinien zależeć od ciśnienia gazu (jeżeli C od niego nie jest zależnem).

Rezultat ten bardzo jest zadziwiający [49]; a to, że się sprawdza, stanowi bardzo ważny argument na korzyść tych teoryj.

Co do przewodnictwa, już Stefan [50]) wykazał, że nie można zauważyć zmiany jego między ciśnieniem 760 a 428 mm., ale w obszerniejszych daleko granicach dowiódł tego Winkelmann [51]). Używając termometrów szklanych, opisanych w § 3, nie zauważył zmiany czasu stygnięcia większej niż ta, która mogła wynikać z błędów przypuszczalnych, chociaż ciśnienie gazu (t. j. powietrza i etylenu) zostało zmniejszone z 760 na 10 mm.

Przy ciśnieniu kilku milimetrów następuje jednak znaczne zmniejszenie, jak już spostrzegli Kundt i Warburg, i to tem znaczniejsze, im większe jest rozrzedzenie, tak że można przypuścić, że przewodzenie w próżni całkowitej jest zerem. Powstaje pytanie: na czem polega ta sprzeczność z teoryą i co uczynić należy, aby teoryę zgodzić z rzeczywistością?

Możnaby mniemać, iż sprzeczność pochodzi stąd, że przyjmowaliśmy λ jako nieskończenie małe i kładliśmy $\frac{d\theta}{d\lambda}$ zamiast $\frac{\Delta\theta}{\Delta\lambda}$ [52]), co tem mniej będzie uzasadnionem, im większe λ, więc im większe rozrzedzenie; ale łatwo można przekonać się, że ta okoliczność nie mogłaby jeszcze, przy ciśnieniach obserwowanych, wywrzeć żadnego wpływu.

Przyczyna tych zjawisk zdaje się polegać na tem, że w bliskości ścian naczynia napełnionego gazem zachodzą szczególne modyfikacye przewodzenia, które nazwałem „skokiem temperatury“ [53]).

---

[49]) Maxwell sam z początku wątpił, czy ten rezultat może się zgadzać z rzeczywistością. W rozprawie z r. 1860 mówi on: „Such a consequence is very startling and the only experiment J have met with on the subject does not seem to confirm it“.

[50]) Stefan. Wien Ber. 72, s. 74 (1875).

[51]) Winkelmann. Wied. Ann. 11, s. 474 (1880).

[52]) np. przy wprowadzeniu wzoru (1), ponieważ opuszczaliśmy potęgi wyższe ilości $\lambda^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}$ i t. d. i podobnie w teoryi Maxwella, choć tu trudniej dostrzedz to założenie

[53]) Smoluchowski, Wied. Ann. 64, s. 101 (1897).

Przypatrzmy się figurze 4-ej *), przedstawiającej spad jednostajny temperatury w gazie przewodzącym (*AB*).

W pewnym punkcie *P* temperatura jest oznaczoną energią średnią cząsteczek przelatujących od strony *A*, t. j zimniejszych, i od strony *B*, t. j. cieplejszych. Jeżeli jednak w przestrzeni na prawo od linii *MM* zastąpimy gaz ciałem stałem o temperaturze, odpowiadającej temperaturze *P*, to trzeba odtrącić wpływ owych cieplejszych cząsteczek (*BP*), bo cząsteczki odbite od powierzchni ściany *MM* nie mogą mieć wyższej temperatury niż *P*. Wynika stąd, że i średnia temperatura gazu w punkcie *P* będzie musiała być niższą niż przedtem, będzie więc istniała różnica skończona między temperaturą ściany a gazu przylegającego do niej [naturalnie wtedy tylko, jeżeli istnieje spad temperatury w gazie]. Temperatura przybierze bieg *CP*,

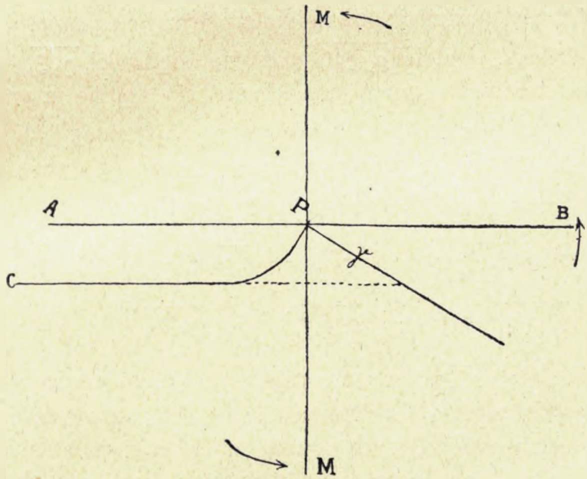


fig. 4

a różnica ta powiększy się jeszcze w rzeczywistości przez to, że cząsteczki, odbijające się od ściany *MM*, nie przyjmą natychmiast, już przy pierwszem uderzeniu o nią, całkowicie temperatury tej ściany.

Wogóle przebieg temperatury nie będzie odpowiadał linii prostej, ale krzywej (kształtu *CP*). Obrachowałem przybliżony jej kształt na podstawie teoryi Clausiusa (przy założeniu jak w rozdziale pierwszym), lecz ponieważ wszystkie zarzuty, czynione tamtym obliczeniom, odnosiłyby się także do tego rachunku, wolę trzymać się tu teoryi Maxwella, pomimo że będziemy musieli wprowadzić znów inne uproszczenia, zaniedbując zmianę wyrazu (6), wyrażającego rozkład prędkości, która musi nastąpić w bliskości ściany.

*) Rozmiary jej są nadzwyczaj przesadzone; γ jest rzędu wielkości drogi swobodnej λ (zob. dalej).

Odpowiada to zupełnie rachunkowi Maxwella w rozprawie [54]), w której on oblicza, że gaz, będący w ruchu, nie będzie całkiem przylegał do ściany, lecz będzie się nieco ślizgał wzdłuż niej; zjawisko to, odkryte przez Kundta i Warburga [55]), jest całkiem analogiczne do powyższego.

Możemy sobie wystawić działanie ściany w taki sposób, jak gdyby była w części zupełnie gładką (odbijającą), w części zaś zupełnie szorstką tak, że z N cząsteczek wpadających na nią, $(\varepsilon-1)N$ cząsteczek odbije się z tą samą prędkością, więc i z tą samą energią, którą miały przed uderzeniem, a εN cząsteczek przyjmie całkiem temperaturę ściany i będzie się rozchodziło regularnie we wszystkich kierunkach. Te ostatnie, według Maxwella, możemy nazwać absorbowanemi. Co do wielkości ε nie robimy założenia; przeciwnie, doświadczenia nasze mogą służyć do jej wyznaczenia.

Cała ilość masy, przewodzona ze strony lewej na prawą przez przekrój zupełnie bliski ściany, będzie $\overline{\varrho_1 \xi_1}$, co równa się ilości $\overline{\varrho_2 \xi_2}$, przewodzonej w odwrotnym kierunku, a ta znów składać się będzie z przepływu mas $(1-\varepsilon)\overline{\varrho_1 \xi_1}$ odbitych i $\varepsilon \overline{\varrho'_2 \xi'_2}$ absorbowanych cząsteczek W podobny sposób utworzymy równanie dla przepływu energii według wzoru (8).

Mamy więc:

$$\overline{\varrho_2 \xi_2} = (\varepsilon - 1)\overline{\varrho_1 \xi_1} + \varepsilon \overline{\varrho'_2 \xi'_2}$$

$$\overline{\varrho_2 \xi_2 c_2^2} = (\varepsilon - 1)\overline{\varrho_1 \xi_1 c_1^2} + \varepsilon \overline{\varrho_2' \xi'_2 c_2'^2}.$$

Średnie wartości $\overline{\varrho_2 \xi_2}$ i t. p. w taki sam sposób trzeba obrachować jak przy wzorze (8), z tą tylko różnicą, że całkowanie według ξ przy cząsteczkach przylatujących, t. j. opatrzonych znaczkiem 1, uskutecznia się między granicami 0 i $+\infty$, a przy odlatujących i absorbowanych między 0 i $-\infty$. Otrzymuje się w ten sposób wzory:

$$\overline{\varrho_2 \xi_2} = -A \frac{\pi}{2h^2}, \quad \overline{\varrho_1 \xi_1} = +A \frac{\pi}{2h^2}, \quad \overline{\varrho'_2 \xi'_2} = -A' \frac{\pi}{2h'^2},$$

$$\overline{\varrho_2 \xi_2 c_2^2} = -A\left[\frac{\pi}{h^3} + \frac{5b}{8h^3}\left(\frac{\pi}{h}\right)^{1/2}\right], \quad \overline{\varrho_1 \xi_1 c_1^2} = A\left[\frac{\pi}{h^3} - \frac{5b}{8h^3}\left(\frac{\pi}{h}\right)^{1/2}\right], \quad \overline{\varrho'_2 \xi'_2 c'^2_2} = A' \frac{\pi}{h'^3}$$

[ponieważ przy absorbowanych $b = 0$].

Wprowadzając te wyrazy do powyższych wzorów i rugując A', otrzymujemy:

$$\frac{1}{h'} - \frac{1}{h} = \frac{2-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{5b}{8h^3} \left(\frac{\pi}{h}\right)^{1/2}.$$

---

[54]) Maxwell. Phil. Trans. 1 (1879). Scient. pap. II, s. 681.

[55]) Kundt und Warburg. Pogg. Ann 155, s. 337 (1875).

Zważając, że $\frac{1}{2h} = R\theta$, $\frac{1}{2h'} = R\theta_0$, gdzie θ_0 oznacza temperaturę ściany, mamy za pomocą wzoru (8) lub (7):

$$(13)\qquad \theta_0 - \theta = \frac{2-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{15}{16} \cdot \frac{\mu\sqrt{2\pi}}{\sqrt{p\varrho}} \frac{\partial\theta}{\partial x}.$$

Łatwiej to wyjaśnić, wprowadzając w rachunek drogę średnią

$$\lambda = \frac{3}{4}\mu\sqrt{\frac{2\pi}{p\varrho}}$$

według Clausiusa, choć właściwie tym sposobem mieszamy obie teorye (gdyż teorya piątych potęg Maxwella nie zna żadnego λ). Wtedy jest:

$$(14)\qquad \theta_0 - \theta = \frac{2-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{5}{4}\lambda\frac{\partial\theta}{\partial x} = \left[\frac{5}{4} + \frac{5}{4}\,\frac{\beta}{1-\beta}\right]\lambda\frac{\partial\theta}{\partial x},$$

jeżeli $(1-\varepsilon)$ nazwiemy β.

Według rachunków, opartych na teoryi kul sprężystych, otrzymałem [56]):

$$(15)\qquad \theta_0 - \theta = \left[0\cdot 70 + \frac{4}{3}\,\frac{\beta}{1-\beta}\right]\lambda\frac{\partial\theta}{\partial x},$$

t. j. wyrażenie zupełnie podobne, lecz o mniejszym nieco spółczynniku. Różnica ta nas nie obchodzi, gdyż i tak nie jesteśmy jeszcze w stanie sformułować matematycznie dokładnie wpływu ścian ciał stałych, a założenia powyższego rachunku mogą dawać tylko niejakie przybliżenie do rzeczywistości. Musimy przeto zadowolić się tym wynikiem jakościowo dokładnym.

W tym razie β służy do określenia wyżej wspomnianego założenia, że temperatura ϑ cząsteczek, opuszczających powierzchnię ciała stałego, nie będzie równa temperaturze θ_0 tejże, lecz temperaturze pośredniej

$$(16)\qquad \vartheta = \frac{\theta_m + \beta\theta_0}{1+\beta}$$

między nią a temperaturą średnią θ_m cząsteczek przed uderzeniem o ścianę.

Gaz, przylegający do ściany, nie będzie więc miał temperatury tej ściany, lecz mieć będzie temperaturę trochę niższą; różnicę podaje wzór

$$(17)\qquad \theta_0 - \theta = \Delta\theta = \gamma\frac{\partial\theta}{\partial x},$$

---

[56]) Smoluchowski. Wien. Ber. 107 (1898).

znaleziony już przez Poissona, chociaż on stosował go w innem znaczeniu i w inny sposób starał się dowieść. Można to wyrazić mówiąc, że gaz przylegający do ściany, będzie miał taką temperaturę, jak gdyby ta ściana (o temperaturze θ_0) była odsunięta jeszcze o odległość γ (fig. 4), a gdzie

$$\gamma = \frac{2-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{5}{4} \lambda$$

[Trzeba jednak zauważyć, że obliczenia te przestają być ważnemi, gdy λ będzie wielkości podobnej, jak grubość warstwy gazu].

Jaki będzie wpływ tego zjawiska na przewodzenie ciepła, np. przez gaz między dwiema płytami równoległemi, znajdującemi się w odległości λ.? Oczywiście taki, że zamiast ilości $k \frac{\theta_1 - \theta_2}{\lambda}$ będzie przechodziła tylko ilość $k \frac{\theta_1 - \theta_2}{\lambda + 2\gamma}$; nastąpi więc zmniejszenie ilości ciepła przewodzonego w stosunku $\left(1 + \frac{2\gamma}{\lambda}\right)$. Można stąd wyciągnąć trzy wnioski, które doświadczalnie muszą się dać sprawdzić, jeżeli teorya powyższa jest odpowiednią.

1) Wartość spółczynnika γ, którą musimy przyjąć, dla wyjaśnienia dostrzeżonej zmiany w przewodnictwie, musi być rzędu wielkości λ [t. j. $\gamma = \frac{5}{4} \lambda$, jeżeli $\varepsilon = 1$, inaczej zaś większej].

2) Wpływ tego „skoku temperatury“ zwykle będzie zupełnie nieznaczny, ponieważ λ jest nadzwyczaj małe, ale przy rozrzedzeniu gazu znacznie się powiększy; γ musi być odwrotnie proporcyonalne do ciśnienia, ponieważ to prawo stosuje się i do λ.

3) W naczyniach wązkich zmiana będzie o wiele znaczniejsza, niż w szerokich; im grubsza jest warstwa gazu przewodzącego, tem większego potrzeba rozrzedzenia, aby ją uwidocznić; mimo to wielkości γ, znalezione z aparatów różnych rozmiarów, muszą być te same.

Ponieważ badania dawniejsze zdawały się zupełnie niewystarczające do wyjaśnienia tych pytań, wykonałem w tym celu szereg doświadczeń zapomocą dwóch przyrządów postaci fig. 3b, używanych w taki sam sposób, jak to wyżej zostało opisanem.

Wzór, wykazujący wpływ skoku temperatury, będzie w tym razie trochę odmienny; dla przyrządu postaci walcowej mamy równanie:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r \frac{\partial \theta}{\partial r}\right) = 0$$

z warunkami według wzoru (17):

$$\theta-\theta_1=\gamma\left(\frac{\partial\theta}{\partial r}\right)_1, \quad \theta_2-\theta=-\gamma\left(\frac{\partial\theta}{\partial r}\right)_2 .$$

Łatwo stąd wyprowadzić przewodnictwo ciepła:

$$(18) \qquad L=\frac{2\pi k}{\log\frac{r_2}{r_1}+\gamma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)}$$

pod ciśnieniem normalnem zaś mamy:

$$L_0=\frac{2\pi k}{\log\frac{r_2}{r_1}} .$$

Mierząc czas stygnięcia pod ciśnieniem normalnem (t. j. 50—100 mm.) i przy rozrzedzeniu, otrzymać można:

$$(19) \qquad \gamma=\left(\frac{L_0}{L}-1\right)\frac{\log\frac{r_2}{r_1}}{\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}} .$$

Obliczyłem tym sposobem γ dla powietrza z doświadczeń przy rozrzedzeniach. dosięgających $\frac{1}{100000}$ atm. $= 0\cdot008$ mm. rtęci; okazało się, że wartości znalezione są dokładnie odwrotnie proporcyonalne do ciśnienia, a takie same dla obu przyrządów, choć przy jednym przestrzeń napełniona gazem r_2-r_1 pięć razy większą jest niż przy drugim.

Mamy według tego dla powietrza | szkła $\gamma=0\cdot0000171$ cm. $\frac{760}{p}=1\cdot70\lambda$, a dla wodoru | szkła $\gamma=0\cdot000129$ cm. $\frac{760}{p}=6.96\lambda$ (według λ podanych przez O. E. Meyera).

Zważywszy, że w tak wielkich granicach uwzględnienie skoku temperatury okazało się wystarczającem do wyjaśnienia wyników doświadczeń (w jednym przypadku ilość ciepła przewodzonego wynosiła już tylko $\frac{1}{100}$ część normalnej), trzeba przyznać, że tu teorya i spostrzeżenia doskonale się zgadzają.

Prawie równocześnie z powyższą pracą Brush [57]) ogłosił wyniki swych doświadczeń, wykonanych w sposób zupełnie podobny nad ostyganiem termometrów w gazach różnych stopni rozrzedzenia—nie zajmując się atoli ani obliczeniem, ani wyjaśnieniem teoretycznem. Wykazałem [58]), że i jego doświadczenia zgadzają się z powyższą teoryą i obliczyłem z nich wartości $\gamma = 0{\cdot}0000155\ \text{cm.}\ \frac{760}{p}$ dla powietrza i $\gamma = 0{\cdot}0000725\ \text{cm.}\ \frac{760}{p}$ dla wodoru. Jest ciekawem, że już ze wspomnianych wyżej badań Schleiermachera można wyczytać do pewnego stopnia prawa tu działające.

Z wzoru (18) wynika, że wpływ skoku temperatury tem będzie znaczniejszy, im mniejsze γ; istotnie u Schleiermachera, który, zamiast termometru, używał drucika grubości 0·405 mm., zmniejszenie przewodzenia okazuje się już przy znacznie wyższych ciśnieniach niż u Winkelmanna i innych. Eichhorn [59]) i inni, krytykując pracę Schleiermachera i nie mogąc sobie tego wytłomaczyć, mniemali, że w badaniach jego muszą zachodzić jakieś błędy systematyczne; tymczasem teorya powyższa wszystko wyjaśnia do tego stopnia, iż można nawet wyrachować długość γ dla powietrza, i ta okazuje się prawie tą samą jak w moich doświadczeniach,

Jako przykład, przytoczę tylko jeden szereg doświadczeń (drugi w aparacie I) najobszerniejszy, gdyż inne ograniczają się do zbyt małej liczby spostrzeżeń. Obliczenie uskuteczniamy według wzoru (19). Wartość, odpowiadająca ciśnieniu 90 mm., uważana jest jako normalna, t. j. nie zawierająca ani wpływu prądów konwekcyjnych, ani skoku temperatury.

ciśnienie p	prąd ciepła przew. L	γp obliczone	L obliczone
91 mm.	2138	0·0000	
2·2 „	2121	165	2121
5·2 „	2071	157	2069
1·2 „	1867	163	1867
0·3 „	1344	165	1353
(0·07) „	497	(216)	(613)

57) Brush. Phil. Mag. V, 45, s. 31 (1898).
58) Smoluchowski. Phil. Mag. V, 46, s. 192 (1898).
59) Eichhorn, loc. cit. [36]).

Ostatnie spostrzeżenie zostało wykonane przy zanadto wielkiem rozrzedzeniu, więc wzór powyższy już nie będzie zupełnie dokładny; mógł także zajść błąd w mierzeniu, albo raczej ocenieniu ciśnienia.

Wartość γ średnia wynosi $0\cdot0000163 \, . \, \frac{760}{p}$.

W każdym razie trzeba przyznać, że i tu teorya zgadza się w sposób zadawalający z doświadczeniem. Byłoby do życzenia, żeby badania Schleiermachera zostały powtórzone na obszerniejszą skalę (przy użyciu drucików różnych grubości), gdyż zdaje się, że jest to najstosowniejszy sposób, tak dla oznaczenia wartości γ, jak i dla przedtem wspomnianych wielkości k i β.

Dotychczasowe badania stanowią oczywiście dopiero pierwszy krok na tem polu. Godną uwagi jest wielkość γ dla wodoru względem powietrza, z czego należy wnioskować, że ε we wzorze (14) jest stosunkowo małe, więc że część absorbująca powierzchni jest małą; lub, według wzoru (16), że cząsteczki przy jednorazowem uderzeniu przyjmują tylko małą część ciepła ściany. Zdaje mi się, że tłomaczy się to małą masą cząsteczek wodoru, wobec masy cząsteczek ściany; rozważania mechaniczne wskazują bowiem, że przy zdarzeniu się dwóch mas, obdarzonych różną energią cynetyczną, energie te tem mniej się wyrównywają, im większa jest różnica między masami. Ciekawem byłoby z tego względu zbadanie także innych gazów odnośnie do wielkości γ i ε.

Wnioski bardzo interesujące wyprowadzić można [60]) z teoryi cynetycznej w przypadku, gdy przestrzeń naczynia napełnionego gazem jest tak mała, albo rozrzedzenie gazu tak wielkie, iż droga swobodna cząsteczek znacznie jest większa, niż rozmiary naczynia (grubość warstwy gazu). Wtedy cząsteczki prawie wcale nie uderzają się wzajemnie, ale wciąż uderzają o ściany; ilość ciepła przewodzonego nie zależy wcale od grubości warstwy gazu, ale od jego gęstości. Jeżeli więc ciała stałe różnej temperatury zbliżają się choćby jaknajwięcej do siebie, to ilość ciepła przewodzonego nie może przekroczyć pewnej granicy, t. j. nie może być większa od ilości, która, według zwykłej teoryi (przy normalnem k) zostaje przewodzoną między ciałami znajdującemi się w odległości:

$$\Delta = 2\lambda \, \frac{2+\varepsilon}{\varepsilon} = 2\lambda \, . \, \frac{1+\beta}{1-\beta} \, .$$

[60]) Smoluchowski, loc. cit. [55]).

Rzecz szczególna, że wtedy powietrze i wodór mają prawie to samo przewodnictwo, jak to można wyrachować z wartości, podanych powyżej dla γ.

Te ostatnie zjawiska nie zostały jeszcze zbadane doświadczalnie. Badania takie przedstawiałyby zapewne dość znaczne trudności. Jeżeli one potwierdzą powyższą teoryę, będziemy mieli nowy dowód prawdziwości teoryi cynetycznej gazów.

Wiedeń, w listopadzie 1898 r.